

## I. Approches microscopiques

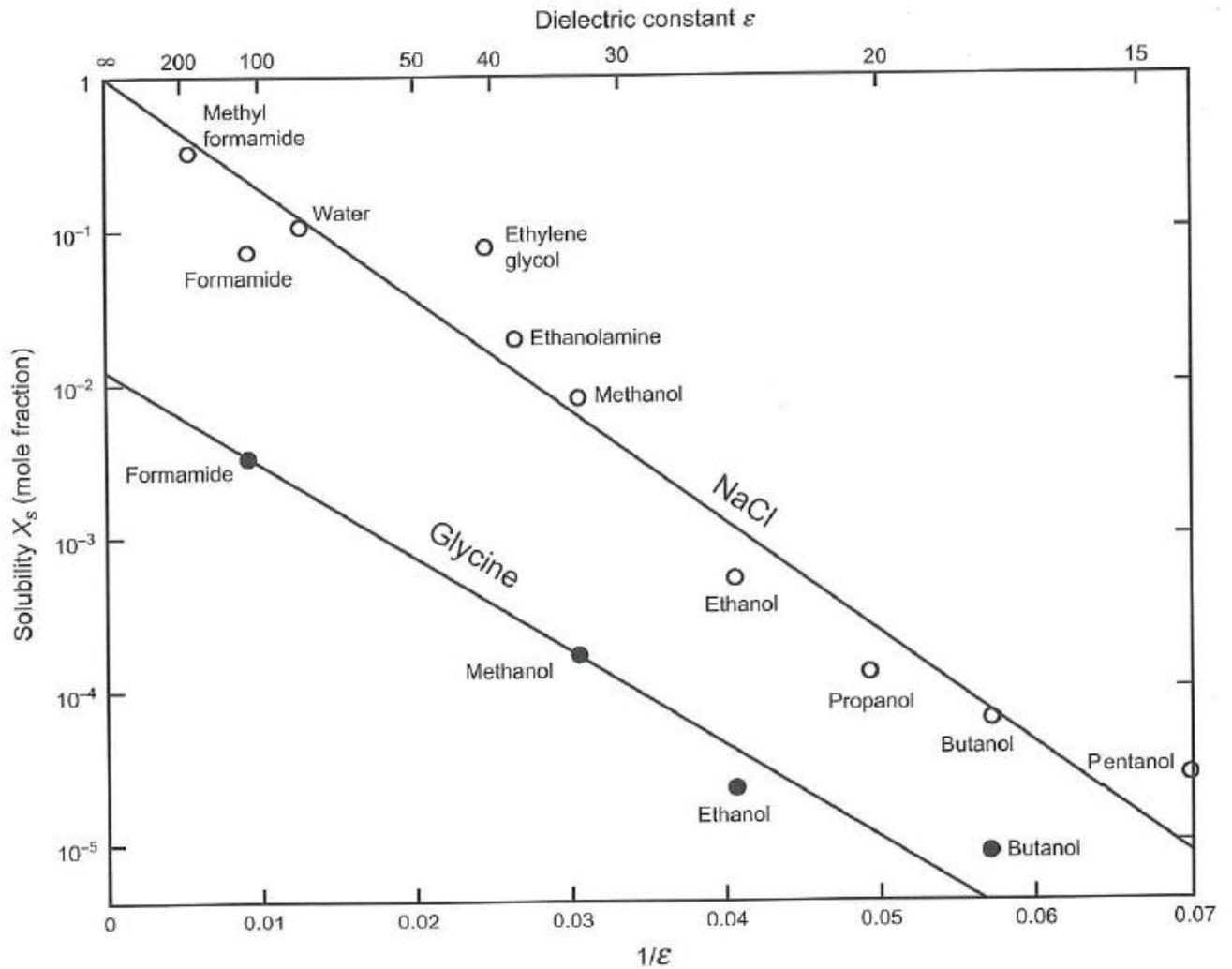
1. Introduction via des activités, notion d'agitation thermique
2. Liste des forces intermoléculaires
  - a) ion-ion
  - b) ion-dipole
  - c) dipole-dipole
  - d) Van der Waals
  - e) répulsion
  - f) Liaison Hydrogène
3. Passage du microscopique au macroscopique: aspect thermodynamique de la dissolution

<https://www.lachimie.org/page.php?them=thermodynamique&chap=calorimetrie>

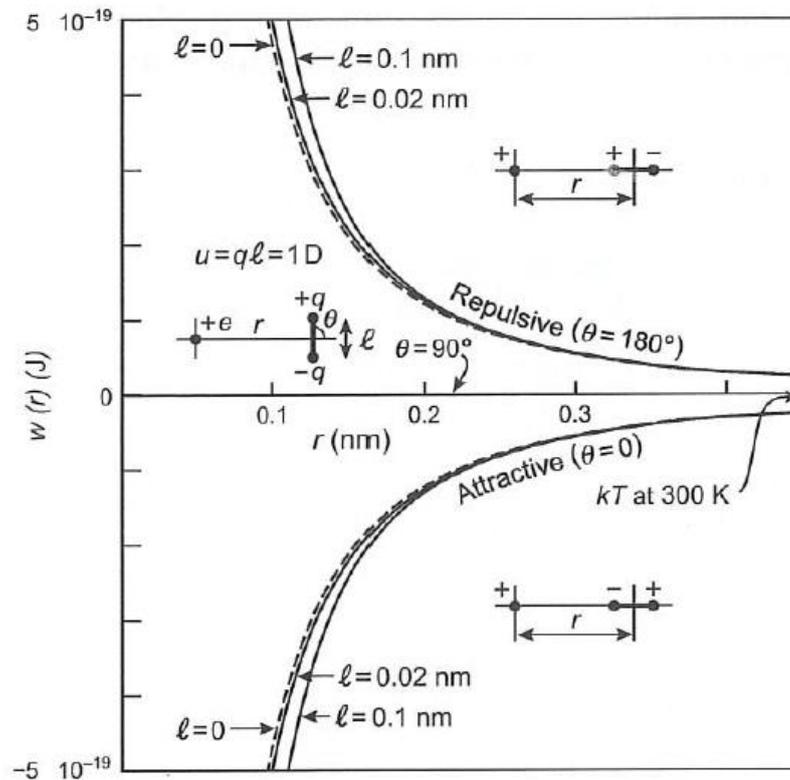
4. Implications des forces intermoléculaires sur 4 exemples

Illustrations du cours  
*Intermolecular forces, J. Israelachvili*

**Notion de solvant dissociant : interaction ion / ion :**



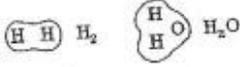
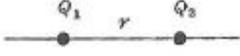
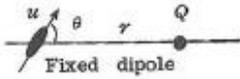
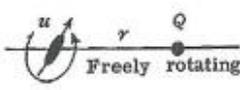
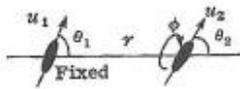
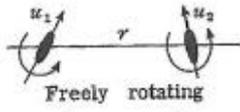
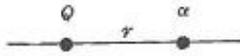
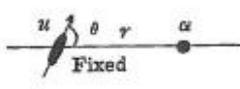
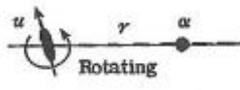
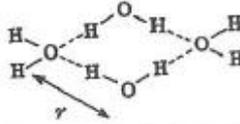
## Interaction ion-dipole :



**FIGURE 4.2** Charge-dipole interaction energy in vacuum ( $\epsilon = 1$ ) between a unit charge  $e$  and a dipole of moment  $u = ql = 1$  D (1 Debye) oriented at different angles  $\theta$  to the charge. Solid lines are exact solutions, Eqs. (4.3) and (4.4), for finite sized dipoles with  $l = 0.02$  nm and  $l = 0.10$  nm; dashed lines are exact solutions for  $l = 0$ , which correspond to the approximate point-dipole formula, Eq. (4.5). Note that for typical interatomic spacings ( $r \approx 0.3$ – $0.4$  nm) the strength of the pair interaction greatly exceeds the thermal energy  $kT$  at 300 K.

## Bilan des forces :

**Table 2.2** Common Types of Interactions and their Pair-Potentials  $w(r)$  between Two Atoms, Ions, or Small Molecules in a Vacuum ( $\epsilon = 1$ )<sup>a</sup>

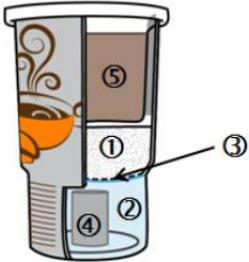
Type of interaction	Interaction energy $w(r)$
Covalent, metallic	 Complicated, short range
Charge-charge	 $+Q_1Q_2/4\pi\epsilon_0r$ (Coulomb energy)
Charge-dipole	 $-Qu \cos \theta/4\pi\epsilon_0r^2$
	 $-Q^2u^2/6(4\pi\epsilon_0)^2kTr^4$
Dipole-dipole	 $-u_1u_2[2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi]/4\pi\epsilon_0r^3$
	 $-u_1^2u_2^2/3(4\pi\epsilon_0)^2kTr^6$ (Keesom energy)
Charge-non-polar	 $-Q^2\alpha/2(4\pi\epsilon_0)^2r^4$
Dipole-non-polar	 $-u^2\alpha(1 + 3 \cos^2 \theta)/2(4\pi\epsilon_0)^2r^6$
	 $-u^2\alpha/(4\pi\epsilon_0)^2r^6$ (Debye energy)
Two non-polar molecules	 $\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2r^6}$ (London dispersion energy)
Hydrogen bond	 Complicated, short range, energy roughly proportional to $-1/r^2$

<sup>a</sup> $w(r)$  is the interaction free energy or pair-potential (in J);  $Q$ , electric charge (C);  $u$ , electric dipole moment (C m);  $\alpha$ , electric polarizability ( $C^2 m^2 J^{-1}$ );  $r$ , distance between the centers of the interacting atoms or molecules (m);  $k$ , Boltzmann constant ( $1.381 \times 10^{-23} J K^{-1}$ );  $T$ , absolute temperature (K);  $h$ , Planck's constant ( $6.626 \times 10^{-34} J s$ );  $\nu$ , electronic absorption (ionization) frequency ( $s^{-1}$ );  $\epsilon_0$ , dielectric permittivity of free space ( $8.854 \times 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$ ). The force  $F(r)$  is obtained by differentiating the energy  $w(r)$  with respect to distance  $r$ :  $F = -dw/dr$ . The stabilizing repulsive "Pauli Exclusion" interactions (not shown) usually follow an exponential function  $w(r) \propto \exp(-r/r_0)$ , but for simplicity they are usually modeled as power laws:  $w(r) \propto +1/r^n$  (where  $n = 9-12$ ).

## I. 4) Implications des forces intermoléculaires sur trois exemples

### 1- Pochettes de froid chimique et les gobelets auto-chauffants

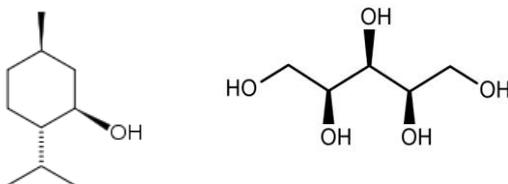
- 1- <https://www.lachimie.org/animation.php?id=38&anim=applications-des-reactions-de-dissolution-endothermique-et-exothermique>

DISSOLUTION ENDOTHERMIQUE Les pochettes de froid chimique	DISSOLUTION EXOTHERMIQUE Les gobelets auto-chauffant
	
<p>Les pochettes de « froid chimique » se composent en général de deux compartiments : une poche contenant de l'eau et une poche contenant un sel tel que le nitrate d'ammonium, les deux poches étant séparées par une paroi interne.</p> <p>En rompant cette paroi et en secouant la pochette, la dissolution endothermique du sel dans l'eau absorbe la chaleur et la solution obtenue dans la pochette devient froide.</p> <p>On peut alors l'utiliser pour soulager une foulure par exemple.</p>	<p>Il existe des gobelets qui permettent de consommer des boissons chaudes sans apport extérieur de chaleur.</p> <p>Il s'agit de gobelets munis d'une capsule contenant deux compartiments : l'un ① est rempli d'un sel tel que le chlorure de calcium et ② l'autre contient de l'eau.</p> <p>Les deux compartiments sont séparés par un opercule ③ qu'un piston ④ peut percer, produisant alors la dissolution exothermique du sel dans l'eau.</p> <p>En quelques minutes, la boisson ⑤ contenue dans le gobelet se réchauffe grâce au contact thermique avec la capsule.</p>

Faire un diagramme énergétique qui montre les variations d'enthalpie (H) dans les deux cas endo et exo thermiques.

### 2- Sensation de fraîcheur...

Le menthol (à gauche) et le xylitol (droite) procurent une sensation de fraîcheur dans la bouche et sont souvent utilisés dans les bonbons, dentifrices, ...



- 2- Faire un bilan des forces intermoléculaires majoritairement mises en jeu pour ces deux molécules :
- quand elles interagissent avec elles-mêmes

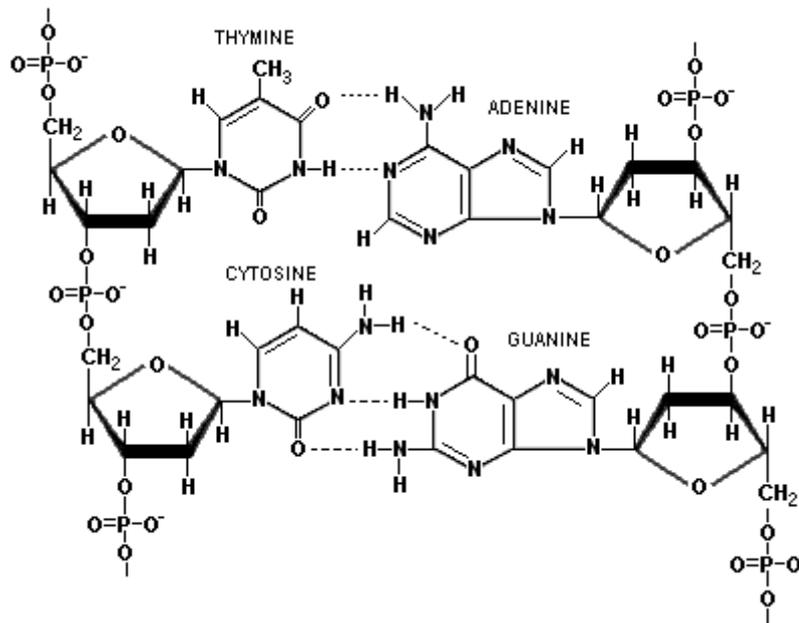
b. Quand elles interagissent avec l'eau

- 3- Ces molécules procurent une sensation de fraîcheur dans la bouche quand elles se dissolvent dans la salive. La dissolution est-elle endo- ou exo-thermique ? Faire un schéma énergétique qui permet de décrire les variations d'enthalpie.

Pour que la variation d'enthalpie libre soit négative (dissolution spontanée), quelle doit être le signe de la variation d'entropie ? Qu'est ce que cela signifie au niveau moléculaire ?

### 3- Structure de l'ADN

L'ADN adopte une structure en hélice qui résulte notamment des interactions forces entre les bases qui le compose. La figure ci-dessous présente en haut une paire A-T et en bas une paire G-C.



- 1- Que représentent les traits pointillés ? Quelle est l'interaction la plus forte (entre A et T ou entre G et C ?)

En biologie, on appelle  $T_{\text{fus}}$  d'une biomolécule, la température à laquelle elle perd sa structure tridimensionnelle. Cette température a été mesurée pour différents ADN contenant des fractions molaires variables de paires G-C

Fraction molaire de paires G-C	0.375	0.509	0.589	0.688	0.750
$T_{\text{fus}}$ (milieu aqueux)	339	344	348	351	354
$T_{\text{fus}}$ (milieu aqueux) + 150mM NaCl	359	364	368	371	374

- 2- Pourquoi  $T_{\text{fus}}$  est-elle une bonne estimation de l'intensité des forces intermoléculaires qui maintiennent la structure 3D de l'ADN ?
- 3- En utilisant les données expérimentales, prédire la température de fusion avec et sans NaCl d'un ADN contenant 40% de paires G-C.
- 4- Expliquez pourquoi  $T_{\text{fus}}$  augmente quand la fraction molaire de paires G-C augmente ?
- 5- Quel est l'effet de NaCl sur  $T_{\text{fus}}$  ? En vous basant sur la structure de l'ADN présentée ci-dessus, proposez une interprétation moléculaire.

On a isolé de l'ADN de deux types de bactéries nommées X et Y. L'ADN de X contient 32% d'adénine (A), et l'ADN de Y contient 17% d'adénine (A).

6- Pour X et Y, déterminez le % de A, T, G et C dans leur ADN

7- Qui de X ou Y est une bactérie thermophile trouvée à coté de sources chaude ? Expliquez.

#### **4- Lien entre température d'ébullition et forces intermoléculaires.**

Alcane	Température d'ébullition (°C)
CH <sub>4</sub>	-161
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-87
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-42
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-0.5
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	36
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	68
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	98
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	125

Pourquoi la température d'ébullition est une bonne évaluation de forces intermoléculaires ?

Commenter l'évolution de la température d'ébullition des alcanes en fonction de la longueur de la chaîne carbonée.